

PCT/JP 2004/005312

14. 4. 2004

REC'D 13 MAY 2004

PCT

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application: 2003年 4月18日

出 願 番 号  
Application Number: 特願2003-113778  
[ST. 10/C]: [JP 2003-113778]

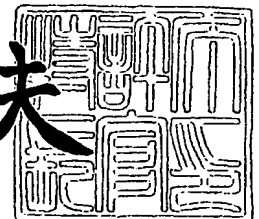
出 願 人  
Applicant(s): 住友化学工業株式会社

PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 2月 5日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井康夫



出証番号 出証特2004-3006682

【書類名】 特許願

【整理番号】 P155708

【提出日】 平成15年 4月18日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 B01J 23/28  
B01J 23/30

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府高槻市塚原 2 丁目 1 0 番 1 号 住友化学工業株式会社内

【氏名】 広田 将司

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府高槻市塚原 2 丁目 1 0 番 1 号 住友化学工業株式会社内

【氏名】 萩谷 弘寿

【特許出願人】

【識別番号】 000002093

【氏名又は名称】 住友化学工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100093285

【弁理士】

【氏名又は名称】 久保山 隆

【電話番号】 06-6220-3405

【選任した代理人】

【識別番号】 100113000

【弁理士】

【氏名又は名称】 中山 亨

【電話番号】 06-6220-3405

【選任した代理人】

【識別番号】 100119471

【弁理士】

【氏名又は名称】 榎本 雅之

【電話番号】 06-6220-3405

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 010238

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0212949

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 金属錯体およびその用途

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(A) タングステンと第IIIb族、第IVb族、第Vb族または第VIb族元素とからなるタングステン化合物、モリブデンと第IIIb族、第IVb族、第Vb族または第VIb族元素とからなるモリブデン化合物、タングステン金属およびモリブデン金属からなる群から選ばれる少なくとも一種と、

(B) 三級アミン類、三級アミンオキシド類、含窒素芳香族類および含窒素芳香族N-オキシド類からなる群から選ばれる少なくとも一種と、

(C) 過酸化水素と、

(D) リン酸類とを接触せしめてなる金属錯体。

【請求項 2】

第IIIb族元素が、ホウ素である請求項 1 に記載の金属錯体。

【請求項 3】

第IVb族元素が、炭素である請求項 1 に記載の金属錯体。

【請求項 4】

第Vb族元素が、リンである請求項 1 に記載の金属錯体。

【請求項 5】

第VIb族元素が、酸素または硫黄である請求項 1 に記載の金属錯体。

【請求項 6】

請求項 1 に記載の金属錯体の存在下に、オレフィン類と過酸化水素とを、pH 2 以上 4 以下の範囲で反応させることを特徴とするエポキシド類の製造方法。

【請求項 7】

請求項 1 に記載の、オレフィン類と過酸化水素とを反応させてエポキシド類を製造するための金属錯体触媒。

【請求項 8】

請求項 1 に記載の金属錯体の存在下に、オレフィン類と過酸化水素とを、pH 0 以上 2 未満の範囲で反応させることを特徴とする  $\beta$ -ヒドロキシヒドロペルオキシ

ド化合物またはカルボニル化合物の製造方法。

【請求項 9】

請求項 1 記載の、オレフィン類と過酸化水素とを反応させて、 $\beta$ -ヒドロキシヒドロペルオキシド化合物またはカルボニル化合物を製造するための金属錯体触媒。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、新規な金属錯体および該金属錯体の用途に関する。

【0002】

【従来の技術】

エポキシド類は、樹脂をはじめとする各種化学製品およびその合成中間体等として重要な化合物であり、その製造法としては、例えばオレフィン類を、*m*-クロロ過安息香酸、過酢酸等の過酸や *tert*-ブチルヒドロペルオキシド等の有機過酸化物を用いて酸化する方法が知られているが、比較的高価で、取扱いに注意を要する過酸や有機過酸化物を用いており、また反応後の後処理も面倒であるため、過酸や有機過酸化物を用いない製造方法の開発が望まれていた。

【0003】

一方で、過酸化水素は、安価で、取扱いが容易で、しかも反応後には無害な水となる、クリーンで優れた酸化剤として近年注目を集めており、オレフィン類と過酸化水素を反応させて、エポキシド類を製造する方法が種々報告されている。例えばジメチルオクタデシルアミンオキシドをリガンドとするタングステンペルオキシ錯体触媒を用い、シクロオクテンと過酸化水素を反応させて、シクロオクテンオキシドを製造する実施例が記載されている（例えば特許文献 1 参照。）。しかしながら、反応溶媒として、環境面および労働安全衛生面で問題のあるクロロホルムを用いているため、環境面および労働安全衛生面で問題のある溶媒を用いずに、オレフィン類からエポキシド類を製造する方法の開発が望まれていた。

【0004】

【特許文献 1】

特表平 11-512335 号公報

【0005】

## 【発明が解決しようとする課題】

このような状況のもと、本発明者らは、環境面および労働安全衛生面で問題のある溶媒を用いなくても、オレフィン類から、エポキシド類を製造できる方法について、鋭意検討したところ、(A) タングステンと第IIIb族、第IVb族、第Vb族または第VIb族元素とからなるタングステン化合物、モリブデンと第IIIb族、第IVb族、第Vb族または第VIb族元素とからなるモリブデン化合物、タングステン金属およびモリブデン金属からなる群から選ばれる少なくとも一種と、(B) 三級アミン類、三級アミノキシド類、含窒素芳香族類および含窒素芳香族N-オキシド類からなる化合物群から選ばれる少なくとも一種と、(C) 過酸化水素と、(D) リン酸類の四成分を接触せしめてなる新規な金属錯体が、オレフィン類と過酸化水素とを反応させて、エポキシド類を製造する触媒として、良好な活性を示し、当該金属錯体を用いることにより、環境面および労働安全衛生面で問題のある溶媒を用いる必要がないこと、さらに、反応条件を選択すると、 $\beta$ -ヒドロキシヒドロペルオキシド化合物またはカルボニル化合物が得られることを見だし、本発明に至った。

【0006】

## 【課題を解決するための手段】

すなわち本発明は、(A) タングステンと第IIIb族、第IVb族、第Vb族または第VIb族元素とからなるタングステン化合物、モリブデンと第IIIb族、第IVb族、第Vb族または第VIb族元素とからなるモリブデン化合物、タングステン金属およびモリブデン金属からなる群から選ばれる少なくとも一種と、

(B) 三級アミン類、三級アミノキシド類、含窒素芳香族類および含窒素芳香族N-オキシド類からなる群から選ばれる少なくとも一種と、

(C) 過酸化水素と、

(D) リン酸類とを接触せしめてなる金属錯体およびその用途を提供するものである。

【0007】

**【発明の実施の形態】**

まず、(A) タングステンと第IIIb族、第IVb族、第Vb族または第VIb族元素とからなるタングステン化合物、モリブデンと第IIIb族、第IVb族、第Vb族または第VIb族元素とからなるモリブデン化合物、タングステン金属およびモリブデン金属からなる群から選ばれる少なくとも一種と、(B) 三級アミン類、三級アミンオキシド類、含窒素芳香族類および含窒素芳香族N-オキシド類からなる群から選ばれる少なくとも一種と、(C) 過酸化水素と、(D) リン酸類とを接触せしめてなる金属錯体について説明する。

(A) 成分は、前記のとおり、タングステンと第IIIb族、第IVb族、第Vb族または第VIb族元素とからなるタングステン化合物、モリブデンと第IIIb族、第IVb族、第Vb族または第VIb族元素とからなるモリブデン化合物、タングステン金属およびモリブデン金属からなる群から選ばれる少なくとも一種（以下、金属化合物と略記する。）であり、タングステンと第IIIb族元素とからなるタングステン化合物としては、例えばホウ化タングステン等が、タングステンと第IVb族元素とからなるタングステン化合物としては、例えば炭化タングステン、ケイ化タングステン等が、タングステンと第Vb族元素とからなるタングステン化合物としては、例えばチッ化タングステン、リン化タングステン等が、タングステンと第VIb族元素とからなるタングステン化合物としては、例えば酸化タングステン、タングステン酸、タングステン酸二ナトリウム、硫化タングステン等が挙げられる。

**【0008】**

モリブデンと第IIIb族元素とからなるモリブデン化合物としては、例えばホウ化モリブデン等が、モリブデンと第IVb族元素とからなるモリブデン化合物としては、例えば炭化モリブデン、ケイ化モリブデン等が、モリブデンと第Vb族元素とからなるモリブデン化合物としては、例えばチッ化モリブデン、リン化モリブデン等が、モリブデンと第VIb族元素とからなるモリブデン化合物としては、例えば酸化モリブデン、モリブデン酸、硫化モリブデン等が挙げられる。

**【0009】**

かかる金属化合物のなかでも、タングステン金属、ホウ化タングステン、モリ

ブデン金属が特に好ましい。また、これら金属化合物は、それぞれ単独で用いてもよいし、二種以上を混合して用いてもよい。また、粒径の細かい金属化合物を用いることが、金属錯体の調製をより容易にするという点で好ましい。

#### 【0010】

(B) 成分は、前記のとおり、三級アミン類、三級アミノキシド類、含窒素芳香族類および含窒素芳香族N-オキシド類からなる群から選ばれる少なくとも一種（以下、アミン類と略記する。）であり、三級アミン類としては、例えばトリメチルアミン、トリエチルアミン、トリ（n-プロピル）アミン、トリイソプロピルアミン、トリ（n-ブチル）アミン、トリイソブチルアミン、トリ（n-ペンチル）アミン、トリ（n-ヘキシル）アミン、トリ（n-ヘプチル）アミン、トリ（n-オクチル）アミン、トリ（n-ノニル）アミン、トリ（n-デシル）アミン、トリ（n-ドデシル）アミン、トリ（n-テトラデシル）アミン、トリ（n-ヘキサデシル）アミン、トリ（n-オクタデシル）アミン、ジメチルエチルアミン、ジメチル（n-プロピル）アミン、ジメチルイソプロピルアミン、ジメチル（n-ブチル）アミン、ジメチルイソブチルアミン、ジメチル（n-ペンチル）アミン、ジメチル（n-ヘキシル）アミン、ジメチル（n-ヘプチル）アミン、ジメチル（n-オクチル）アミン、ジメチル（n-ノニル）アミン、ジメチル（n-デシル）アミン、ジメチル（n-ウンデシル）アミン、ジメチル（n-ドデシル）アミン、ジメチル（n-テトラデシル）アミン、ジメチル（n-ヘキサデシル）アミン、ジメチル（n-オクタデシル）アミン、

#### 【0011】

メチルジエチルアミン、ジ（n-プロピル）メチルアミン、ジイソプロピルメチルアミン、ジ（n-ブチル）メチルアミン、ジイソブチルメチルアミン、ジ（n-ペンチル）メチルアミン、ジ（n-ヘキシル）メチルアミン、ジ（n-ヘプチル）メチルアミン、ジ（n-オクチル）メチルアミン、ジ（n-ノニル）メチルアミン、ジ（n-デシル）メチルアミン、ジ（n-ドデシル）メチルアミン、ジ（n-テトラデシル）メチルアミン、ジ（n-ヘキサデシル）メチルアミン、ジ（n-オクタデシル）メチルアミン、ジメチルベンジルアミン、ジ（n-ブチル）ベンジルアミン、ジ（n-ヘキシル）ベンジルアミン、ジ（n-オクチル）ベ



ンジルアミン、ジ（*n*-デシル）ベンジルアミン、ジ（*n*-ドデシル）ベンジルアミン、ジ（*n*-オクタデシル）ベンジルアミン、N，N-ジメチルアニリン、N，N-ジ（*n*-ブチル）アニリン、N，N-ジ（*n*-ヘキシル）アニリン、N，N-ジ（*n*-オクチル）アニリン、N，N-ジ（*n*-デシル）アニリン、N，N-ジ（*n*-ドデシル）アニリン、N，N-ジ（*n*-オクタデシル）アニリン、

#### 【0012】

N-メチルモルホリン、N-（*n*-ブチル）モルホリン、N-（*n*-ヘキシル）モルホリン、N-（*n*-オクチル）モルホリン、N-（*n*-デシル）モルホリン、N-（*n*-ドデシル）モルホリン、N-（*n*-ヘキサデシル）モルホリン、N-（*n*-オクタデシル）モルホリン、N-メチルピロリジン、N-（*n*-ブチル）ピロリジン、N-（*n*-ヘキシル）ピロリジン、N-（*n*-オクチル）ピロリジン、N-（*n*-デシル）ピロリジン、N-（*n*-ドデシル）ピロリジン、N-（*n*-ヘキサデシル）ピロリジン、N-（*n*-オクタデシル）ピロリジン、N-メチルピペリジン、N-（*n*-ブチル）ピペリジン、N-（*n*-ヘキシル）ピペリジン、N-（*n*-オクチル）ピペリジン、N-（*n*-デシル）ピペリジン、N-（*n*-ドデシル）ピペリジン、N-（*n*-ヘキサデシル）ピペリジン、N-（*n*-オクタデシル）ピペリジン等が挙げられる。

#### 【0013】

三級アミノキシド類としては、前記三級アミン類のアミノ基を構成する窒素原子が酸化された、例えばトリメチルアミン N-オキシド、トリエチルアミン N-オキシド、N-メチルモルホリン N-オキシド等が挙げられる。含窒素芳香族類としては、芳香環を構成する炭素原子のうちの少なくとも一つの炭素原子が窒素原子に置き換わった、例えばピリジン、2-メチルピリジン、3-メチルピリジン、4-メチルピリジン、4-エチルピリジン、4-（*n*-ブチル）ピリジン、4-（1-ヘキシル）ピリジン、4-（1-ヘキシル）ピリジン、4-（1-オクチルピリジン）、4-（1-ノニル）ピリジン、4-（5-ノニル）ピリジン、4-（1-デシル）ピリジン、4-ジメチルアミノピリジン、4-〔ジ（*n*-ヘキシル）アミノ〕ピリジン、ピコリン酸、ピリジン-2，6-ジカルボン酸等のピリジン類等が挙げられ、含窒素芳香族N-オキシド類としては、前

記含窒素芳香族類の芳香環を構成する窒素原子が酸化された、例えばピリジン N-オキシド等ピリジン N-オキシド類等が挙げられる。

【0014】

かかるアミン類の使用量は、金属化合物に対して、通常 0.8～3 モル倍、好ましくは 0.9～1.2 モル倍である。

【0015】

(C) 成分は、前記のとおり、過酸化水素であり、通常水溶液である過酸化水素水が用いられるが、有機溶媒溶液を用いてもよい。取扱いがより容易であるという点で、過酸化水素水を用いることが好ましい。過酸化水素水もしくは有機溶媒溶液中の過酸化水素濃度は特に制限されないが、容積効率、安全面等を考慮すると、実用的には 1～60 重量%である。過酸化水素水は、通常市販のものをそのままもしくは必要に応じて、希釈、濃縮等により濃度調整を行なった後用いればよく、また過酸化水素の有機溶媒溶液は、例えば過酸化水素水を有機溶媒で抽出処理する、もしくは有機溶媒の存在下に蒸留処理する等の手段により、調製することができる。

【0016】

過酸化水素の使用量は、金属化合物に対して、通常 3 モル倍以上、好ましくは 5 モル倍以上であり、その上限は特にない。

【0017】

(D) 成分は、前記のとおり、リン酸類であり、例えばリン酸、例えばリン酸三ナトリウム、リン酸三カリウム、リン酸水素二ナトリウム、リン酸水素二カリウム、リン酸二水素ナトリウム、リン酸二水素カリウム等のリン酸アルカリ金属塩、例えばピロリン酸カルシウム、リン酸マグネシウム等のリン酸アルカリ土類金属塩等が挙げられる。かかるリン酸類のうち、水和物が存在するものは、水和物を用いてもよい。かかるリン酸類の使用量は、金属化合物に対して、通常 0.2 モル倍以上であり、その上限は特にないが、あまり多すぎても経済的に不利になりやすいため、実用的には 1 モル倍以下である。

【0018】

本発明の新規な金属錯体は、前記 (A)～(D) の四成分を接触、混合させる

ことにより調製される。混合順序は、特に制限されないが、(A)成分と(C)成分を混合した後、該混合物に、(D)成分、次いで(B)成分を加えることが好ましい。

#### 【0019】

金属錯体の調製は、無溶媒で行ってもよいし、溶媒の存在下に実施してもよい。溶媒としては、例えばジエチルエーテル、メチル *tert*-ブチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル系溶媒、例えば酢酸エチル等のエステル系溶媒、例えば *tert*-ブタノール等の第三級アルコール系溶媒、例えばアセトニトリル、プロピオニトリル等のニトリル系溶媒等、例えばジクロロメタン等のハロゲン化炭化水素系溶媒等の有機溶媒または該有機溶媒と水との混合溶媒が挙げられる。

#### 【0020】

金属錯体を調製する調製温度は、通常-10～100℃である。

#### 【0021】

前記四成分を接触、混合させることにより、金属錯体を含む調製液が得られ、例えば該調製液をそのままもしくは該調製液のpHを中性～酸性に調整した後、濃縮処理することにより、金属錯体を取り出すことができる。また調製液もしくはpHを調整した後の調製液に、必要に応じて水および／または水に不溶の有機溶媒を加え、抽出処理し、得られる有機層を濃縮処理することにより、金属錯体を取り出すこともできる。条件によっては、該調製液中に、金属錯体が析出している場合もあり、その場合には、調製液を濾過処理することにより、金属錯体を取り出してもよい。水に不溶の有機溶媒としては、例えばトルエン、キシレン等の芳香族炭化水素系溶媒、例えば *tert*-ブチルエーテル等のエーテル系溶媒、例えばジクロロメタン等のハロゲン化炭化水素系溶媒等が挙げられる。

#### 【0022】

続いてかくして得られる金属錯体の用途について説明する。かかる金属錯体は、酸化触媒活性を有しており、前記金属錯体を触媒とし、オレフィン類と過酸化水素を反応させることにより、エポキシド類や $\beta$ -ヒドロキシヒドロペルオキシド化合物やカルボニル化合物を製造することができる。まず、金属錯体を触媒と

し、オレフィン類と過酸化水素を反応させて、エポキシド類を製造する方法について説明する。

#### 【0023】

金属錯体の使用量は、金属として、オレフィン類に対して、通常 0.001～0.95 モル倍、好ましくは 0.005～0.1 モル倍である。

#### 【0024】

オレフィン類としては、その分子内に一つ以上のオレフィン性炭素-炭素二重結合を有する化合物であればよく、該二重結合を形成する二つの炭素原子は、水素原子のほか、例えばアルキル基、アリール基、アラルキル基、シリル基、ハロゲン原子等の置換基で置換されていてもよい。

#### 【0025】

アルキル基としてはメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、*n*-オクチル基、イソオクチル基、*n*-ノニル基、*n*-デシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等の直鎖状、分枝鎖状または環状のアルキル基が挙げられる。かかるアルキル基は置換基を有していてもよく、置換基としては、例えばメトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、イソプロポキシ基、*n*-ブトキシ基等のアルコキシ基、トリメチルシリル基等のシリル基、フッ素原子、塩素原子、臭素原子等のハロゲン原子等が挙げられる。

#### 【0026】

アリール基としては、例えばフェニル基、ナフチル基等が挙げられ、かかるアリール基は置換基を有していてもよく、置換基としては、例えば前記アルキル基、例えば前記アルコキシ基、例えば前記シリル基、例えば前記ハロゲン原子、例えばアセチル基、プロピオニル基等のアシル基等が挙げられ、かかる置換基で置換されたアリール基としては、例えば 2-フルオロフェニル基、3-フルオロフェニル基、4-フルオロフェニル基、2-クロロフェニル基、3-クロロフェニル基、4-クロロフェニル基、2-ブロモフェニル基、2-メチルフェニル基、4-メチルフェニル基、4-メトキシフェニル基、4-アセチルフェニル基等が挙げられる。

## 【0027】

置換されていてもよいアラルキル基としては、前記置換されていてもよいアルキル基と前記置換されていてもよいアリール基とから構成されるものが挙げられ、例えばベンジル基、フェニルエチル基、4-フルオロベンジル基、4-メトキシベンジル基、2-クロロベンジル基等が挙げられる。

## 【0028】

シリル基としては、例えばトリメチルシリル基、トリエチルシリル基、ジメチルフェニルシリル基、メチルジフェニルシリル基等のトリアルキルシリル基等が挙げられ、ハロゲン原子としては、例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子等が挙げられる。

## 【0029】

また、オレフィン性炭素-炭素二重結合を構成する炭素原子の置換基が一緒になって、環構造の一部を形成していてもよく、環構造としては、例えばシクロブタン環、シクロペンタン環、シクロヘキサン環、シクロヘプタン環、シクロオクタン環、シクロノナン環、シクロデカン環、シクロドデカン環等が挙げられる。もちろんかかる環構造は、前記アルキル基、前記アルコキシ基、前記シリル基、前記ハロゲン原子等で置換されていてもよい。

## 【0030】

かかるオレフィン類としては、例えばエチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、4,4-ジメチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-ノネン、1-デセン、1-ウンデセン、1-ドデセン、1-トリデセン、1-テトラデセン、1-ペンタデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、3,3-ジメチル-1-ブテン、ビニルシクロペンタン、ビニルシクロヘキサン、アリルシクロヘキサン、スチレン、4-(tert-ブチル)スチレン、アリルベンゼン、4-メトキシスチレン、サフロール、オイゲノール、3,4-ジメトキシ-1-アリルベンゼン等の一置換オレフィン、

## 【0031】

例えば2-ブテン、イソブチレン、2-メチル-1-ブテン、2-ペンテン、2-ヘキセン、2-メチル-1-ヘキセン、3-ヘキセン、2-ヘプテン、2-メ

チル-1-ヘプテン、3-ヘプテン、2-オクテン、3-オクテン、4-オクテン、2-ノネン、2-メチル-2-ノネン、3-ノネン、4-ノネン、5-デセン、2-メチル-1-ウンデセン、シクロペンテン、シクロヘキセン、4-メチルシクロヘキセン、シクロヘプテン、シクロオクテン、シクロデセン、シクロドデセン、メチレンシクロヘキサン、 $\beta$ -メチルスチレン、スチルベン、イソサフロール、イソオイゲノール、 $\beta$ -ピネン、ノルボルネン等の二置換オレフィン、

#### 【0032】

例えば2-メチル-2-ブテン、2-メチル-2-ペンテン、2-メチル-2-ヘキセン、2, 5-ジメチル-2, 4-ヘキサジエン、2-メチル-2-ヘプテン、1-メチルシクロペンテン、1-メチルシクロヘキセン、1-(tert-ブチル)-シクロヘキセン、1-イソプロピルシクロヘキセン、2-カレン、3-カレン、 $\alpha$ -ピネン等の三置換オレフィン、例えば2, 3-ジメチル-2-ブテン、2, 3, 4-トリメチル-2-ペンテン等の四置換オレフィン等が挙げられる。

#### 【0033】

かかるオレフィン類の中には、幾何異性体や光学異性体が存在するものがあるが、本発明には、単独の幾何異性体や光学異性体を用いてもよいし、幾何異性体の混合物や光学異性体の混合物を用いてもよい。

#### 【0034】

過酸化水素は、通常水溶液として用いられるが、有機溶媒溶液を用いてもよい。取扱いがより容易であるという点で、過酸化水素水溶液を用いることが好ましい。過酸化水素水溶液もしくは有機溶媒溶液中の過酸化水素濃度は特に制限されないが、容積効率、安全面等を考慮すると、実用的には1~60重量%である。過酸化水素水溶液は、通常市販のものをそのままもしくは必要に応じて、希釈、濃縮等により濃度調整を行なった後用いればよく、また過酸化水素の有機溶媒溶液は、例えば過酸化水素水溶液を有機溶媒で抽出処理する、もしくは有機溶媒の存在下に蒸留処理する等の手段により、調製することができる。

#### 【0035】

過酸化水素の使用量は、オレフィン類に対して、通常0.8モル倍以上、好ま

しくは1モル倍以上であり、その上限は特にないが、あまり多すぎても経済的に不利になりやすいため、実用的には、オレフィン類に対して、5モル倍以下、好ましくは3モル倍以下である。

#### 【0036】

オレフィン類と過酸化水素の反応は、無溶媒で行ってもよいし、水溶媒中もしくは有機溶媒中で行ってもよい。有機溶媒としては、例えばジエチルエーテル、メチル *tert*-ブチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジグライム等のエーテル系溶媒、例えば酢酸エチル等のエステル系溶媒、例えば *tert*-ブタノール等の第三級アルコール系溶媒、例えばアセトニトリル、プロピオニトリル等のニトリル系溶媒、例えばトルエン、ベンゼン、キシレン、ヘキサン等の炭化水素系溶媒等が挙げられる。かかる溶媒の使用量は特に制限されない。

#### 【0037】

本反応は、金属錯体、オレフィン類および過酸化水素を、pH 2以上4以下の範囲で接触させることにより行われる。そのため、必要に応じて、酸やアルカリを用いて反応液のpHを、前記範囲に調整し、反応を実施すればよい。

#### 【0038】

反応温度は、通常-10～130℃であり、通常常圧条件下で実施されるが、減圧あるいは加圧条件下で実施してもよい。

#### 【0039】

反応の進行と共に、エポキシド類が生成するが、かかる反応の進行は、例えばガスクロマトグラフィ、高速液体クロマトグラフィ、薄層クロマトグラフィ、NMR、IR等の通常の分析手段により確認することができる。

#### 【0040】

反応終了後、反応液をそのままもしくは必要に応じて残存する過酸化水素を、例えば亜硫酸ナトリウム等の還元剤で分解した後、濃縮処理、晶析処理等することにより、目的とするエポキシド類を取り出すことができる。また、反応液に、必要に応じて水および／または水に不溶の有機溶媒を加え、抽出処理し、得られる有機層を濃縮処理することにより、エポキシド類を取り出すこともできる。取り出したエポキシド類は、例えば蒸留、カラムクロマトグラフィ、再結晶等通常

の精製方法によりさらに精製してもよい。

#### 【0041】

かくして得られるエポキシド類としては、例えばエチレンオキシド、プロピレンオキシド、1, 2-エポキシブタン、1, 2-エポキシペンタン、4, 4-ジメチル-1, 2-エポキシペンタン、1, 2-エポキシヘキサン、1, 2-エポキシヘプタン、1, 2-エポキシオクタン、1, 2-エポキシノナン、1, 2-エポキシデカン、1, 2-エポキシウンデカン、1, 2-エポキシドデカン、1, 2-エポキシトリデカン、1, 2-エポキシテトラデカン、1, 2-エポキシペンタデカン、1, 2-エポキシヘキサデカン、1, 2-エポキシオクタデカン、3, 3-ジメチル-1, 2-エポキシブタン、シクロペンチルエチレンオキシド、シクロヘキシルエチレンオキシド、3-シクロヘキシル-1, 2-エポキシプロパン、スチレンオキシド、4-(tert-ブチル)スチレンオキシド、3-フェニル-1, 2-エポキシプロパン、4-メトキシスチレンオキシド、サフロールオキシド、3-(4-ヒドロキシ-3-メトキシフェニル)-1, 2-エポキシプロパン、3-(3, 4-ジメトキシフェニル)-1, 2-エポキシプロパン、2, 3-エポキシブタン、2-メチル-1, 2-エポキシプロパン、2-メチル-1, 2-エポキシブタン、2, 3-エポキシペンタン、2, 3-エポキシヘキサン、2-メチル-1, 2-エポキシヘキサン、3, 4-エポキシヘキサン、2, 3-エポキシヘプタン、3, 4-エポキシヘプタン、2, 3-エポキシオクタン、3, 4-エポキシオクタン、4, 5-エポキシオクタン、2, 3-エポキシノナン、

#### 【0042】

2-メチル-1, 2-エポキシノナン、3, 4-エポキシノナン、4, 5-エポキシノナン、5, 6-エポキシデカン、2-メチル-1, 2-エポキシウンデカン、シクロペンテンオキシド、シクロヘキセンオキシド、4-メチルシクロヘキセンオキシド、シクロヘプテンオキシド、シクロオクテンオキシド、シクロデセンオキシド、シクロドデセンオキシド、 $\beta$ -メチルスチレンオキシド、スチルベンオキシド、イソサフロールオキシド、1-(4-ヒドロキシ-3-メトキシフェニル)-1, 2-エポキシプロパン、 $\beta$ -ピネンオキシド、ノルボルネンオキ



シド、2-メチル-2, 3-エポキシブタン、2-メチル-2, 3-エポキシペンタン、2-メチル-2, 3-エポキシヘキサン、2, 5-ジメチル-2, 3-エポキシヘキサ-4-エン、2-メチル-2, 3-エポキシヘプタン、1-メチル-1, 2-エポキシシクロペンタン、1-メチル-1, 2-エポキシシクロヘキサン、1-(tert-ブチル)-1, 2-エポキシシクロヘキサン、1-イソプロピル-1, 2-エポキシシクロヘキサン、2-カレンオキシド、3-カレンオキシド、 $\alpha$ -ピネンオキシド、2, 3-ジメチル-2, 3-エポキシブタン、2, 3, 4-トリメチル-2, 3-エポキシペンタン等が挙げられる。

#### 【0043】

続いて金属錯体を触媒とし、オレフィン類と過酸化水素を反応させて、 $\beta$ -ヒドロキシヒドロペルオキシド化合物またはカルボニル化合物を製造する方法について説明する。

#### 【0044】

オレフィン類としては、前記したものと同様のものが挙げられる。オレフィン類として、一置換オレフィン類を用いた場合には、 $\beta$ -ヒドロキシヒドロペルオキシド化合物、アルデヒド類、カルボン酸類が得られる。一置換オレフィン類として、例えば1-ヘキセンを用いた場合には、2-ヒドロペルオキシ-1-ヒドロキシヘキサンおよび/または1-ヒドロペルオキシ-2-ヒドロキシヘキサンと、ペンタナール、ペンタン酸が得られる。

#### 【0045】

オレフィン類として、例えば二置換末端オレフィンを用いた場合には、 $\beta$ -ヒドロキシヒドロペルオキシド化合物やケトン類が得られる。二置換末端オレフィン類として、例えば $\alpha$ -メチルスチレンを用いた場合は、2-ヒドロペルオキシ-2-フェニル-1-プロパノールおよびアセトフェノンが得られ、例えばメチレンシクロヘキサンを用いた場合には、1-ヒドロペルオキシ-1-ヒドロキシメチルシクロヘキサンおよびシクロヘキサノンが得られる。

#### 【0046】

オレフィン類として、二置換内部オレフィンを用いた場合には、 $\beta$ -ヒドロキシヒドロペルオキシド化合物、アルデヒド類、カルボン酸類が得られる。二置換

内部オレフィン類として、例えばシクロペンテンを用いた場合には、1-ヒドロペルオキシ-2-ヒドロキシシクロペンタン、グルタルアルデヒド、グルタル酸が得られ、例えば2-ヘキセンを用いた場合には、2-ヒドロペルオキシ-3-ヒドロキシヘキサンおよび／または3-ヒドロペルオキシ-2-ヒドロキシヘキサン、ブタナール、ブタン酸、アセトアルデヒド、酢酸が得られる。

#### 【0047】

オレフィン類として、三置換オレフィン類を用いた場合には、 $\beta$ -ヒドロキシヒドロペルオキシド化合物、ケトン類、アルデヒド類、カルボン酸類が得られる。三置換オレフィン類として、例えば2-メチル-2-ペンタンを用いた場合には、2-メチル-2-ヒドロペルオキシ-3-ヒドロキシペンタン、アセトン、プロピオンアルデヒド、プロピオン酸が得られる。オレフィン類として、四置換オレフィン類を用いた場合には、 $\beta$ -ヒドロキシヒドロペルオキシド化合物、ケトン類が得られる。四置換オレフィン類として、例えば2,3-ジメチル-2-ブテンを用いた場合には、2,3-ジメチル-2-ヒドロペルオキシ-3-ヒドロキシブタンおよびアセトンが得られる。

#### 【0048】

過酸化水素も、前記と同様に、通常水溶液が用いられるが、有機溶媒溶液を用いてもよい。過酸化水素の使用量は、オレフィン類に対して、通常1モル倍以上であり、その使用量の上限は特にないが、経済的な面も考慮すると、実用的には、オレフィン類に対して、10モル倍以下である。

#### 【0049】

金属錯体の使用量は、金属として、オレフィン類に対して、通常0.001～0.95モル倍、好ましくは0.005～0.1モル倍である。

#### 【0050】

反応は、無溶媒で行ってもよいし、水溶媒中もしくは有機溶媒中に行ってもよい。有機溶媒としては、前記したものと同様のものが挙げられる。

#### 【0051】

本反応は、金属錯体、オレフィン類および過酸化水素を、pH0以上2未満の範囲で接触させることにより実施される。そのため、必要に応じて、酸やアルカ

リを用いて反応液の pH を、前記範囲に調整し、反応を実施すればよい。

#### 【0052】

前記 pH 範囲で反応を実施することにより、 $\beta$ -ヒドロキシヒドロペルオキシド化合物やアルデヒド類、ケトン類、カルボン酸等のカルボニル化合物が得られるが、オレフィン類の構造や反応条件により、得られる生成物の種類や生成比率が異なるため、目的生成物に応じて、適宜反応条件を選択すればよい。

#### 【0053】

例えば  $\beta$ -ヒドロキシヒドロペルオキシド化合物を目的とする場合には、有機溶媒中で反応を実施することが好ましく、また、無水条件下で反応を実施することも好ましい。無水条件下で反応を実施する方法としては、例えば反応系内に脱水剤を共存させる方法等が挙げられる。脱水剤としては、例えば無水硫酸マグネシウム、無水硫酸ナトリウム、無水ホウ酸、ポリリン酸、五酸化二リン等が挙げられ、その使用量は、反応系内に存在する水を脱水除去可能な量以上であれば十分である。

#### 【0054】

反応温度があまり低過ぎると、反応が進行しにくく、また反応温度があまり高過ぎると、原料オレフィン類の重合等副反応が進行する恐れがあるため、実用的な反応温度は、0～200℃の範囲である。反応温度が低い場合は、 $\beta$ -ヒドロキシヒドロペルオキシド化合物やアルデヒド類が生成しやすく、反応温度が高くなるに従い、カルボン酸類やケトン類が生成しやすくなる。そのため、 $\beta$ -ヒドロキシヒドロペルオキシド化合物やアルデヒド類を目的とする場合には、反応温度を65℃未満とすることが好ましく、ケトン類やカルボン酸類を目的とする場合には、反応温度を65℃以上とすることが好ましい。

#### 【0055】

反応の進行と共に、カルボニル化合物が生成するが、かかる反応の進行も前記と同様、例えばガスクロマトグラフィ等の通常の分析手段により確認することができる。

#### 【0056】

反応終了後、反応液をそのままもしくは必要に応じて残存する過酸化水素を、

例えば亜硫酸ナトリウム等の還元剤で分解した後、濃縮処理、晶析処理等することにより、カルボニル化合物を取り出すことができる。また、反応液に、必要に応じて水および／または水に不溶の有機溶媒を加え、抽出処理し、得られる有機層を濃縮処理することにより、カルボニル化合物を取り出すこともできる。取り出したカルボニル化合物は、例えば蒸留、カラムクロマトグラフィ、再結晶等通常の精製方法によりさらに精製してもよい。

#### 【0057】

かくして得られる $\beta$ -ヒドロキシヒドロペルオキシド化合物としては、例えば1-ヒドロキシ-2-ヒドロペルオキシヘキサン、2-ヒドロキシ-1-ヒドロペルオキシヘキサン、1-ヒドロキシ-2-ヒドロペルオキシヘプタン、2-ヒドロキシ-1-ヒドロペルオキシヘプタン、1-ヒドロキシ-2-ヒドロペルオキシオクタン、2-ヒドロキシ-1-ヒドロペルオキシオクタン、1-ヒドロキシ-2-ヒドロペルオキシデカン、2-ヒドロキシ-1-ヒドロペルオキシデカン、1-ヒドロキシ-2-フェニル-2-ヒドロペルオキシエタン、1-ヒドロキシ-2-(4-メチルフェニル)-2-ヒドロペルオキシエタン、1-ヒドロキシ-2-ヒドロペルオキシ-3-フェニルプロパン、2-ヒドロキシ-1-ヒドロペルオキシ-3-フェニルプロパン、1-ヒドロキシ-2-ヒドロペルオキシ-3-(4-メトキシフェニル)プロパン、2-ヒドロキシ-1-ヒドロペルオキシ-3-(4-メトキシフェニル)プロパン等が挙げられる。

#### 【0058】

かくして得られるカルボニル化合物としては、例えばホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、ブチルアルデヒド、ペンチルアルデヒド、ヘキシルアルデヒド、ヘプチルアルデヒド、デシルアルデヒド、ウンデカニルアルデヒド、ベンズアルデヒド、5-オキソヘキシルアルデヒド、2-メチル-5-オキソヘキシルアルデヒド、4-メチル-5-オキソヘキシルアルデヒド、3-メチル-5-オキソヘキシルアルデヒド、2,4-ジメチル-5-オキソヘキシルアルデヒド、3,4-ジメチル-5-オキソヘキシルアルデヒド、2,3-ジメチル-5-オキソヘキシルアルデヒド、2,3,4-トリメチル-5-オキソヘキシルアルデヒド、6-オキソヘプチルアルデヒド、2-メチル-6-オ

キソヘプチルアルデヒド、4-メチル-6-オキソヘプチルアルデヒド、2, 4-ジメチル-6-オキソヘプチルアルデヒド、2, 3-ジメチル-6-オキソヘプチルアルデヒド、3, 4-ジメチル-6-オキソヘプチルアルデヒド、2, 3, 4-トリメチル-6-オキソヘプチルアルデヒド、グルタルアルデヒド、アジポアルデヒド、ヘプタンジアルデヒド、オクタンジアルデヒド、2-クロログルタルアルデヒド、2-メチルグルタルアルデヒド、3-メチルグルタルアルデヒド、2, 3-ジメチルグルタルアルデヒド等のアルデヒド類、

#### 【0059】

例えばアセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、2-ペンタノン、4, 4-ジメチルペンタン-2-オン、ジエチルケトン、メチルプロピルケトン、アセトフェノン、シクロブタノン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、ベンゾフェノン、ノピノン、1, 3, 3-トリメチルインドリノン、2, 6-ヘプタンジオン、2, 7-オクタンジオン、1, 6-シクロデカンジオン、4-アセトキシアセトフェノン、2-メトキシ-6- (プロパン-2-オン) アセトフェノン、2-カルボエトキシ-3-メチルシクロペンタノン、ベンゾフェノン等のケトン類、

#### 【0060】

例えばギ酸、酢酸、プロピオン酸、ブタン酸、ペンタン酸、ヘキサン酸、ヘプタン酸、安息香酸、4-メチル安息香酸、フェニル酢酸、(4-メトキシフェニル)酢酸、クロロ酢酸、エトキシ酢酸、ベンジルオキシ酢酸、3, 3-ジメチル-2-カルボメトキシシクロプロパンカルボン酸、3, 3-ジメチル-2-カルボエトキシシクロプロパンカルボン酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、2-メチルグルタル酸、3-メチルグルタル酸、3-クロログルタル酸、2, 3-ジメチルグルタル酸、2, 4-ジメチルグルタル酸、2-メチルアジピン酸、3-メチルアジピン酸、2, 3-ジメチルアジピン酸、2, 4-ジメチルアジピン酸、3, 4-ジメチルアジピン酸、2, 3, 4-トリメチルグルタル酸、シクロペンタン-1, 3-ジカルボン酸、ビフェニル-2, 2'-ジカルボン酸、ブタン-1, 2, 3, 4-テトラカルボン酸、1- (カルボキシメチル) シクロペンタン-2, 3, 4-トリカルボン酸、ホモフタル酸、シクロペンタ

ン-1, 2, 3, 4-テトラカルボン酸等のカルボン酸類が挙げられる。

#### 【0061】

##### 【実施例】

以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれら実施例に何ら限定されるものではない。なお、分析にはガスクロマトグラフィを用いた。

#### 【0062】

##### 実施例 1

還流冷却管を付した50 mLナス型フラスコに、室温で、タンゲステン金属粉末0.92 gおよび30重量%過酸化水素水3.96 gを仕込み、15分攪拌、保持し、無色透明均一溶液を得た。該溶液に、リン酸0.49 gを加え、室温で2時間攪拌、保持し、トリ(n-ドデシル)アミン2.92 gとジクロロメタン8 mLを加え、室温で4時間攪拌、保持した。その後、分液処理し、得られた有機層を濃縮処理して、黄色ワックス状固体のタンゲステン錯体4.02 gを得た。収率97% (タンゲステン金属基準)。

#### 【0063】

$^1\text{H-NMR}$  (溶媒:  $\text{CDCl}_3$ , TMS基準, 単位: ppm)

$\delta$  0.88 (t, 9H,  $J=7.0\text{ Hz}$ ), 1.25-1.30 (m, 30H), 1.73 (br, 6H), 3.59 (br, 6H)

$^{13}\text{C-NMR}$  (溶媒:  $\text{CDCl}_3$ , TMS基準, 単位: ppm)

$\delta$  14.1, 22.7, 22.9, 26.1, 29.4, 29.7, 31.9, 63.6

IR (neat) 2956, 2921, 2871, 2853, 1546, 1466, 1403, 1378, 1315, 1262, 1072, 1035, 941, 888, 848, 767, 751, 721, 678, 644  $\text{cm}^{-1}$

#### 【0064】

##### 実施例 2

還流冷却管を付した100 mLシュレンク管に、室温で、前記実施例1で得られたタンゲステン錯体0.66 g、30重量%過酸化水素水9.6 g、20重量

%水酸化ナトリウム水溶液 0.1 g、1-オクテン 2.2 g を含むトルエン溶液（トルエン 4 mL 使用）を仕込み、内温 90℃ で 6 時間攪拌、反応させた。反応時の pH は、約 3.5 であった。反応終了後、室温まで冷却し、分液処理し、1, 2-エポキシオクタンを含む有機層を得た。1, 2-エポキシオクタンの収率は、84% であった（1-オクテン基準）。

#### 【0065】

##### 実施例 3

還流冷却管を付した 100 mL シュレンク管に、室温で、前記実施例 1 で得られたタングステン錯体 0.66 g、30 重量% 過酸化水素水 9.6 g および 1-オクテン 2.2 g を含むトルエン溶液（トルエン 4 mL 使用）を仕込み、内温 90℃ で 6 時間攪拌、反応させた。反応時の pH は、約 1.7 であった。反応終了後、室温まで冷却し、分液処理し、ヘプタン酸を含む有機層を得た。ヘプタン酸の収率は、84% であった（1-オクテン基準）。

#### 【0066】

##### 比較例 1

実施例 1 において、リン酸 0.49 g を用いない以外は実施例 1 と同様に実施して、ワックス状の淡黄色固体のタングステン錯体 4.13 g を得た。

IR (neat) 2956, 2922, 2853, 1550, 1466, 1378, 1045, 977, 958, 876, 815, 782, 720  $\text{cm}^{-1}$

#### 【0067】

##### 【発明の効果】

本発明によれば、(A) タングステン金属やホウ化タングステン等のタングステン化合物等と、(B) 三級アミン類、三級アミノキシド類、含窒素芳香族類および含窒素芳香族 N-オキシド類からなる群から選ばれる少なくとも一種と、

(C) 過酸化水素と、(D) リン酸類とを接触せしめることにより、新規な金属錯体が調製でき、該金属錯体を触媒とすることにより、オレフィン類と過酸化水素とから、クロロホルム等の環境面や労働安全衛生面で問題のある溶媒を反応溶媒に用いることなく、エポキシド類が得られるため、工業的に有利である。また、反応条件を選択することにより、オレフィン類の炭素-炭素二重結合が酸化的

に切断されたアルデヒド類等のカルボニル化合物や $\beta$ -ヒドロキシヒドロペルオキシド化合物が得られるため、この点からも工業的に有用である。



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 環境面および労働安全衛生面で問題のある溶媒を用いずに、オレフィン類を酸化してエポキシド類を製造することが可能な新規な触媒を提供すること。

【解決手段】 (A) タングステンと第IIIb族、第IVb族、第Vb族または第VIb族元素とからなるタングステン化合物、モリブデンと第IIIb族、第IVb族、第Vb族または第VIb族元素とからなるモリブデン化合物、タングステン金属およびモリブデン金属からなる群から選ばれる少なくとも一種と、

(B) 三級アミン類、三級アミノキシド類、含窒素芳香族類および含窒素芳香族N-オキシド類からなる群から選ばれる少なくとも一種と、

(C) 過酸化水素と、

(D) リン酸類とを接触せしめてなる金属錯体。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 3 - 1 1 3 7 7 8

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [ 0 0 0 0 0 2 0 9 3 ]

1. 変更年月日 1 9 9 0 年 8 月 2 8 日

[変更理由] 新規登録

住 所 大阪府大阪市中央区北浜 4 丁目 5 番 3 3 号  
氏 名 住友化学工業株式会社